Über das Acetylencarbinol des Menthons und seine Umlagerung zu einem ungesättigten Aldehyd

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Alois Gassmann

aus Hildisrieden (Kt. Luzern)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1929

Über das Acetylencarbinol des Menthons und seine Umlagerung zu einem ungesättigten Aldehyd

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Alois Gassmann

aus Hildisrieden (Kt. Luzern)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1929

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 12. November 1928.

Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*
Dekan.

Herrn *Alois Gassmann* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 6. November 1928 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 6. November 1928 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen werden:

1. in der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XII
Fasciculus Primus.

MEINER LIEBEN MUTTER

UND DEM ANDENKEN

MEINES LIEBEN VATERS

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

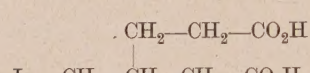
Aldehyde aus Acetylen-carbinolen.
1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexyliden-3-acetaldehyd.

In einer früheren Abhandlung[1]) über Cyclohexyliden-acetaldehyd wurde in Gemeinschaft mit *W. Messner* und *E. Kambli* die Bildung eines Aldehydes aus einem cyclischen Acetylen-carbinol beschrieben. Wir bringen jetzt ein zweites Beispiel, da es gelang, ausgehend vom Menthon, einen analogen ungesättigten Aldehyd darzustellen.

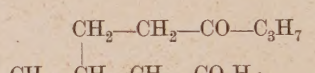
Zur Verwendung kam d-Menthon, Formel VIII, aus Pulegon durch katalytische Reduktion erhalten. Die Darstellung des Acetylen-carbinols ergab erst dann gute Ausbeuten, als mit Natriumamid in Benzollösung bei höherer Temperatur gearbeitet wurde, indessen enthält der Körper häufig noch kleine Mengen Menthon, so dass verschiedene Methoden zur Reindarstellung geprüft wurden. Da auch das reine Carbinol, Formel III, innerhalb eines grossen Intervalles destilliert, so nehmen wir an, dass es aus zwei diastereoisomeren Formen

[1]) Helv. **11**, 449 (1928.).

besteht, da bei der Synthese des tertiären Acetylen-alkohols ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird. Ähnliches ist schon beim Acetylen-carbinol des 3-Methyl-cyclohexanons gefunden worden. Dafür spricht auch, dass das Acetylenderivat unseres Carbinols in einer festen und flüssigen Phase auftritt. Die Umlagerung des Carbinols zum Aldehyd erfolgt am besten unter Verwendung von 70-proz. Ameisensäure. Es scheint nur ein einziger Aldehyd zu entstehen, der über das Semicarbazon rein erhalten wurde. Was die Konstitution des Aldehydes betrifft, so lieferte die Oxydation mit Kaliumpermanganat β-Methyl-adipinsäure I und β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure II (Ketomenthylsäure).



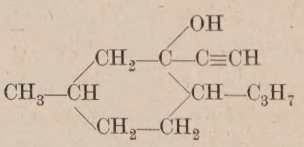
I



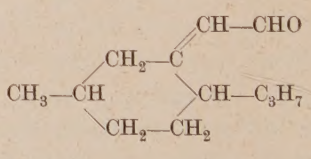
II

Diese Oxydationsprodukte geben jedoch keinen genügenden Aufschluss über die Konstitution des Aldehydes, denn diese Säuren entstehen regelmässig bei der Oxydation von Menthon und Menthol mit Kaliumpermanganat[1]). Die Konstitution des Cyclohexylidenacetaldehydes aus Cyclohexanon wurde s. Zt. hauptsächlich dadurch bewiesen, dass bei der Einwirkung von Methyl-magnesiumbromid auf Grund einer 1,4-Addition ein neuer Aldehyd entsteht. Dadurch wurde mit Sicherheit festgestellt, dass die Doppelbindung in der α,β-Stellung zur Aldehydgruppe sich befindet.

Der Aldehyd aus Menthon reagierte energisch mit Methylmagnesiumbromid, aber es entstand keine Spur eines neuen Aldehydes. Es hat sich also keine 1,4-Addition vollzogen, sondern es war ein neuer sekundärer Alkohol, Formel V, entstanden, der zum Teil unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff, Formel VI, übergegangen war; beide Verbindungen konnten rein erhalten werden. Die Konstitution des sekundären Alkohols kann als sicher betrachtet werden, die des ungesättigten Kohlenwasserstoffs als sehr wahrscheinlich:



III

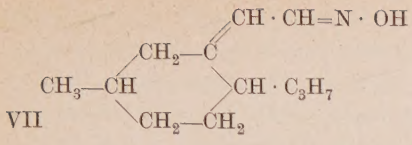


IV

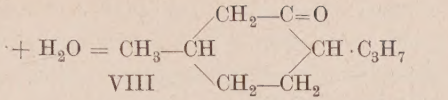
V $C_{10}H_{18}=CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ VI $C_{10}H_{18}=CH \cdot CH=CH \cdot CH_3$

---

[1]) *Manasse* und *Rupe*, B. **27**, 1819 (1894); *Beckmann* und *Mehrländer*, A. **250**, 371 (1889); *Ciamician* und *Silber*, B. **42**, 1513 (1909); *Arth*, Ann. chim. [6] **7**, 440, 447 (1886); *Semmler*, B. **25**, 3513, 3520 (1892); *Mehrländer*, Diss. Breslau 1887; *Wagner*, B. **27**, 1639 (1894).

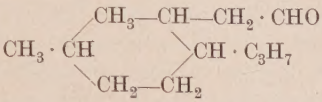


VII



VIII

(+ NH_2OH + CH_3COH)



IX.

Wird das schön krystallisierende, einheitliche Oxim des Aldehydes mit Oxalsäurelösung gekocht, so wird es in d-Menthon gespalten (daneben in Hydroxylamin und Acetaldehyd, VII und VIII). d-Menthon entsteht in grosser Reinheit mit der maximalen richtigen optischen Drehung, es liefert das bekannte Semicarbazon und Oxim, so dass das Vorliegen von reinem d-Menthon ausser allem Zweifel steht. In dieser Reaktion haben wir jetzt einen vorzüglichen eindeutigen Beweis für die Konstitution des Aldehydes, Formel IV = 1-Methyl-4-isopropyl-cyclo-hexyliden-3-acetaldehyd, denn nur ein Körper von der von uns angenommenen Formel kann bei der Oximspaltung Menthon liefern. Wäre die Doppelbindung im Ring, in der β,γ-Stellung, so wäre das natürlich nicht möglich gewesen[1]).

Reduktion des Aldehydes.

Die katalytische Hydrierung des ungesättigten Aldehydes mit Wasserstoff und Nickel verläuft rasch, bleibt aber nicht stehen, wenn die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen ist. Auch destilliert das Hydrierungsprodukt unscharf in einem Intervall von ca. 15°, es enthält etwas nichtreduzierten Aldehyd und daneben einen höher siedenden Körper, vermutlich den Alkohol, der durch Reduktion der Aldehydgruppe entstanden ist. Die Untersuchung der spezifischen Gewichte der einzelnen Fraktionen zeigt das deutlich. Der Aldehyd selbst, Formel IX, 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexan-3-acetaldehyd, ist einheitlich, da nur ein Semicarbazon erhalten werden konnte. Im Gegensatz zum ungesättigten Aldehyd, der eine aussergewöhnlich starke Rechts-Drehung besitzt, dreht das Hydrierungsprodukt stark nach links[2]). Das Oxim des gesättigten Aldehydes gibt bei der hydrolytischen Spaltung in normaler Weise den Aldehyd zurück.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das für unsere Zwecke benötigte d-Menthon stellten wir uns durch katalytische Hydrierung von Pulegon dar. Zu den einzelnen

[1]) Eine analoge Spaltung ist neuerdings von Herrn *Kuenzy* bei dem Oxim gefunden worden, das aus dem Aldehyd dargestellt worden war, der aus dem Acetylen-carbinol des Tetrahydro-carvons erhalten worden ist.

[2]) Das optische Verhalten (Rot. disp.) wird später im Zusammenhang mit den Messungen des anderen Aldehydes beschrieben werden.

Hydrierungen kamen Mengen von 300 g Pulegon, gelöst in $1^1/_2$ Liter 70-proz. Alkohol, und 100 g Nickelkatalysator zur Anwendung; im Laufe von $3^1/_2$—4 Stunden war die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen. Nun destillierte man mit Wasserdampf den Alkohol über; dieser selbst wurde unter Anwendung einer hohen Kolonne (Birektifikator) abdestilliert, und zurückbleibendes Menthon mit dem inzwischen mit Wasserdampf übergetriebenen Produkt vereinigt. Das rohe Menthon wurde zunächst mit eiskalter Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, bis die Violettfärbung stehen blieb und dann noch mit *Beckmann*'scher Lösung behandelt, wobei eine Temperatursteigerung bis 45° beobachtet wurde, die aber nicht überstiegen werden darf, nötigenfalls ist zu kühlen. Dann wurde die dunkelbraune Mischung noch 5 Minuten auf 50° erwärmt, wobei sich das Reaktionsgemisch in 2 Schichten teilte. Die obere, orangegelbe besteht aus reinem Menthon. Nach Zusatz von Sodalösung wurde sodann mit Wasserdampf destilliert; diese beiden oxydativen Eingriffe haben den Zweck, das rohe Hydrierungsmenthon sowohl von noch unverändertem Pulegon als von Menthol zu befreien. Die Verluste sind sehr klein, die Ausbeute betrug gewöhnlich 90%. Das auf solche Weise gewonnene Menthon siedet unter 12 mm Druck bei 89° und zeigt die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} + 25{,}7°$. Das Semicarbazon, auf die übliche Weise dargestellt, besitzt schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den für d-Menthon-semicarbazon angegebenen Schmelzpunkt von 181°.

Das Oxim, welches wir durch Destillation unter vermindertem Druck reinigten (Sdp. unter 12 mm 132—133°), erstarrt nach längerem Stehen im Eiskasten und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Smp. 59°.

Acetylen-carbinol aus d-Menthon (Formel III).

(1-Methyl-4-isopropyl-3-äthinyl-cyclohexanol.)

Wir führten die Synthese des Acetylen-carbinols aus Menthon und Acetylen bei Gegenwart von Natriumamid zuerst unter Verwendung von Äther als Lösungsmittel und unter guter Kühlung durch. Da aber die Ausbeuten nach diesem Verfahren sehr unbefriedigende waren, arbeiteten wir in Benzollösung und bei erhöhter Temperatur. Damit wurden die Ausbeuten recht gute und diese Methode erlaubte uns auch, grössere Mengen Menthons (bis zu 400 g) zur Synthese zu verwenden.

Ein Dreihalskolben von $1^1/_2$ Liter Inhalt, der mit Stopfbüchse und gutwirkendem Rührer, Tropftrichter und einem mit Natronkalkrohr abgeschlossenen Kühler versehen ist, wird mit 106 g (= 120% der berechneten Menge) von fein gemahlenem Natriumamid und 400 cm^3 reinem Benzol beschickt, worauf man von 5 zu 5 Minuten 350 g Menthon in Mengen von 15—20 g hinzufliessen lässt (Vorsicht wegen der rapid

einsetzenden Ammoniakentwicklung). Der Kolbeninhalt erwärmt sich, färbt sich gelb und das Benzol fängt an zu sieden. Nach beendigtem Eintragen erwärmt man noch $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade. Man filtriert dann nach dem Erkalten rasch über Glaswolle in eine Flasche von $2^1/_2$ Liter Inhalt, spült reichlich mit absolutem Äther nach, kühlt stark ab, evakuiert bis zum beginnenden Sieden des Äthers und leitet nun gereinigtes Acetylen unter Druck ein, während die eisgekühlte Flasche auf der Maschine geschüttelt wird. Sobald der Überdruck, an einem kleinen, angeschlossenen Manometer gemessen, 0,7 Atmosphären beträgt, unterbricht man das Einleiten, verschliesst und lässt über Nacht im Eisschrank stehen, wenn nötig, wird tags darauf noch einmal Acetylen unter Druck eingeleitet. Dann wird mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt, die Äther-Benzollösung abgehoben und das rohe Carbinol in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das so gewonnene Rohprodukt enthält gewöhnlich noch kleine Mengen Menthon, zu dessen Entfernung wir verschiedene Wege eingeschlagen haben. Am besten eignet sich dazu jedenfalls die Verwendung von Semicarbazid. Wir nahmen für die oben angegebenen Mengen ca. 15 g des Chlorhydrates mit der nötigen Menge Kaliumacetat und liessen 24 Stunden stehen. Beim Versetzen mit Wasser scheiden sich, wenn die Synthese gut gelungen ist, nur Spuren von Semicarbazon ab, von welchen das Carbinol durch Destillation mit Wasserdampf abgetrennt wird. Der so gereinigte Acetylen-alkohol destilliert unter vermindertem Druck bei 11 mm von 101,5—105°. Farbloses, leicht bewegliches Öl, welches ohne Zersetzung lange Zeit aufbewahrt werden kann. Schwacher, pfefferminzartiger Geruch.

0,1624 g Subst. gaben 0,4794 g CO_2 und 0,1624 g H_2O
0,1702 g Subst. gaben 0,4981 g CO_2 und 0,1705 g H_2O

$C_{12}H_{20}O$	Ber. C 79,93		H 11,19%	
	Gef. „ 80,02;	79,82	„ 11,12;	11,21%

Polarisation:

Rohr 0,5 dm $t = 20^0$ $d_4^{20} = 0,9257$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
Å. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α	+1,77	+2,09	+2,35	+2,89	+3,48	+4,01
$[\alpha]$	3,82	4,52	5,08	6,24	7,52	8,66

Silberverbindung: 18 g reinen Acetylen-alkohol, gelöst in der fünffachen Menge Äthylalkohol, giesst man in ein grosses Becherglas und gibt dazu langsam und vorsichtig eine Lösung von 20 g Silbernitrat (berechnet 18,9 g) in 60 cm^3 Wasser und der gerade nötigen Menge Ammoniak. Die Silberverbindung darf zunächst nicht ausfallen, sondern erst auf vorsichtigen, langsamen Zusatz von Wasser, denn nur auf diese Weise kann ein flockiger, gut filtrierbarer Niederschlag erhalten werden.

Sind noch erhebliche Mengen von Menthon vorhanden, so fällt der grösste Teil des Salzes schmierig aus. Die abgenutschte, gewaschene und getrocknete Verbindung ist sehr empfindlich, auf dem Spatel erhitzt, zerknistert sie unter lebhaftem Funkensprühen. Der Körper eignet sich sehr gut zur Darstellung des reinen Acetylen-carbinols.

15 g Silbersalz und 30 g Ammoniumrhodanid werden mit Wasser verrührt und das reine Carbinol durch Einleiten von Wasserdampf übergetrieben. Es siedet dann unter 12,5 mm Druck von 101,5—102,5°.

Ester des Acetylen-carbinols: Wir suchten die immerhin etwas kostspielige Reinigung des rohen Acetylen-carbinols mit Semicarbazid dadurch zu umgehen, dass wir Ester des Alkohols darstellten. Zunächst das Acetylderivat: 30 g des Alkohols wurden mit 100 g Essigsäure-anhydrid und 40 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, dann wurde mit Soda neutralisiert und in Äther aufgenommen. Die Destillation des Esters nahmen wir in einem *Claisen*-Kolben mit hohem Ansatz vor, der mit *Raschig*-Ringen gefüllt war. Auf diese Weise konnte in der Tat ein unter 12 mm Druck von 115—117° übergehender Acetylester gewonnen werden, ein schwach gelblich gefärbtes Öl von pfefferminzartigem Geruch. Sein Siedepunkt liegt jedoch nicht hoch genug, um mit seiner Hilfe eine vollständige Trennung von unverändertem Menthon bezw. Acetylen-carbinol durchführen zu können. Der Ester lässt sich mit alkoholischem Kali durch kurzes Kochen auf dem Wasserbade verseifen. Die Darstellung eines Phtalsäure-esters gelang nicht, dafür wurde versucht, ein Benzoylderivat zu erhalten, indem der rohe Acetylen-alkohol, 30 g in 23 g Pyridin gelöst, tropfenweise unter Umschütteln mit 35 g Benzoylchlorid behandelt wurde. Zuerst liess man einige Stunden stehen und erwärmte dann noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Der so gewonnene Ester kann durch Destillation im Vakuum nicht gereinigt werden, weil er sich dabei unter Abspaltung von Benzoesäure resp. Benzoesäure-anhydrid zersetzt. Immerhin kann man ihn zur Reinigung des Acetylen-carbinols benutzen, da er in sehr guter Ausbeute entsteht. Man behandelt den rohen Ester mit Wasserdampf, wobei evtl. vorhandenes Menthon überdestilliert. Nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali erhält man dann ein Carbinol von grosser Reinheit.

Umlagerung des Acetylen-carbinols in den 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexyliden-3-acetyldehyd (Formel IV).

Für diese Umlagerung kam zuerst technische, 87-proz. Ameisensäure zur Verwendung, doch waren dabei die Ausbeuten sehr unbefriedigende, da ziemlich starke Verharzung eintrat. Schliesslich zeigte es sich, dass die Konzentration der Säure und die Zeit des Kochens von entscheidendem Einfluss auf das Ergebnis der Umlagerung waren. Wir benützten endlich dauernd die nachfolgende Vorschrift:

120 g Acetylen-carbinol wurden mit 600 g einer verdünnten Ameisensäure von 71% (dargestellt durch Vermischen von 5 Gewichtsteilen technischer Ameisensäure von 86% mit 1 Teil Wasser) in einem Kolben von $1^1/_2$ Liter Inhalt unter Rückfluss erwärmt. Da das Carbinol sich in dieser verdünnten Säure auch beim Kochen nicht löst, musste häufig kräftig durchgeschüttelt werden, noch besser ist es, man setzt einen gut wirkenden Rührer mit Quecksilberverschluss auf. Die bei dieser Umlagerung immer beobachtete spontane Reaktion tritt auch mit der verdünnten Säure sehr kräftig auf und dauert oft bis 10 Minuten

ohne äussere Erwärmung. Man kochte dann noch $^3/_4$ Stunden und liess erkalten, neutralisierte unter Eiskühlung mit Soda, ätherte aus, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte. Nach einem 5 g betragenden Vorlauf, der noch etwas Carbinol enthielt, kam unter 12 mm Druck eine Fraktion von 107—113° (85 g). Der Nachlauf betrug 17 g. Das ziemlich grosse Siedepunktsintervall, in welchem der rohe Aldehyd überging, liess vermuten, dass das Umlagerungsprodukt nicht einheitlich sei. Deswegen wurden 30 g des rohen Aldehyds in üblicher Weise in das Semicarbazon verwandelt. Da es aber zuerst schmierig ausfiel, wurde es mit Wasserdampf behandelt, wobei 5 g Destillat übergingen. Zurück blieb ein dickflüssiges Öl, das beim Erkalten zu einer glasharten Masse erstarrte. Bei der fraktionierten Krystallisation aus Benzol erhielten wir zuerst ein einheitlich schmelzendes Semicarbazon vom Smp. 146—147° in einer Ausbeute von 21 g. Aus den Mutterlaugen konnte ein zweites Semicarbazon vom Schmelzpunkt 128—129° isoliert werden, welches aber beim weiteren Umkrystallisieren aus Alkohol in das Semicarbazon vom Smp. 146—147° überging. So wurden im ganzen 25 g eines einheitlichen Semicarbazons erhalten. Die restlichen Anteile, 2—3 g, bildeten eine schmierige Masse, die nicht fest werden wollte. Daraus geht hervor, dass offenbar der Aldehyd doch einheitlicher Natur ist. Das reine Semicarbazon bildet schöne Krystalle, welche ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in Benzol und schwer löslich in Wasser sind. Die mikroskopische Untersuchung, ausgeführt im Mineralogischen Institut der Universität Basel unter freundlicher Leitung von Herrn Prof. *Reinhard*[1]) ergab folgendes:

Blätter mit ungleichseitig-dreieckförmigem Umriss, alle gleich orientiert, beinahe parallel maximaler Doppelbrechung. Die Krystalle sind zweiachsig, zeigen hohe Doppelbrechung und gehören mit grosser Wahrscheinlichkeit dem monoklinen oder aber dem triklinen Krystallsystem an. Die Auslöschungsrichtung liegt schief gegenüber den Kanten. Der Brechungsexponent n_1 ist etwas grösser als 1,549, n_2 etwas kleiner als 1,549.

0,2010 g Subst. gaben 30,82 cm³ N_2 (12°, 740 mm)

$C_{13}H_{23}ON_3$ Ber. N 17,71%

Gef. „ 17,64%

Die Zersetzung dieses Semicarbazons ergab den Aldehyd in vollkommener Reinheit. Sdp. bei 111°, 12,5 mm.

0,2241 g Subst. gaben 0,6558 g CO_2 und 0,2265 g H_2O

$C_{12}H_{20}O$ Ber. C 79,93 H 11,19%

Gef. „ 79,81 „ 11,31%

Polarisation:

Rohr: 0,5 dm $t = 20°$ $d_4^{20} = 0,9115$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
Å. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α	+29,38	+33,88	+37,78	+45,36	+53,56	+60,91
$[\alpha]$	64,46	74,34	82,90	99,53	117,52	133,65

[1]) Dem wir hier unseren besten Dank aussprechen.

Der Körper ist ein farbloses Öl, das bei längerem Aufbewahren sich gelb färbt, von nur schwachem, pfefferminzähnlichem Geruch. Er färbt rasch fuchsinschweflige Säure und zeigt die Farbenreaktion mit dem Reagenz von *Angeli-Rimini*.

Oxim: 5 g Aldehyd, in Alkohol gelöst, 2,2 g einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat und so viel Natronlauge, bis deutlich alkalische Reaktion vorhanden ist, werden vermischt, dann fügt man noch Alkohol hinzu bis zur klaren Lösung, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und lässt 24 Stunden stehen. Von dem bereits ausgeschiedenen Teil des Oximes wird abgesogen, während der im Filtrat vorhandene so gewonnen wird, dass man tropfenweise Wasser zufügt, bis eine leichte dauernde Trübung entsteht; nach einer halben Stunde scheidet sich der Körper in schönen Krystallen aus. Das Oxim zeigt zunächst den Smp. 93°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erreicht es den konstanten Smp. von 101°. Schöne, weisse Blättchen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser und Glycerin, leicht löslich.

Unter dem Mikroskop sieht man sehr deutlich die rautenförmigen Umrisse. Alle diese Blättchen sind gleich orientiert, besitzen also nur eine ausgesprochene Spaltbarkeit. Es sind optisch 2-achsige Krystalle des rhombischen oder monoklinen Systems. Die Auslöschungsrichtung verläuft diagonal. Der optische Achsenwinkel beträgt beinahe 90°.

0,1465 g Subst. gaben 0,3954 g CO_2 und 0,1430 g H_2O
0,1958 g Subst. gaben 12,2 cm^3 N_2 (12°, 745 mm)
0,1089 g Subst. gaben 6,8 cm^3 N_2 (12°, 734 mm)
$C_{12}H_{21}ON$ Ber. C 73,78 H 10,85 N 7,18%
Gef. „ 73,61 „ 10,92 „ 7,22; 7,13%

Polarisation:

p = 10% (Benzol); Rohr = 1 dm; t = 20°; $d_4^{20} = 0{,}8846$ $[\alpha]_D = +103{,}09°$

Aufspaltung des Oxims zu Menthon: 15 g Oxim wurden mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 24 g Oxalsäure in 100 cm^3 Wasser $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf folgte die Destillation mit Wasserdampf, welche ein Öl lieferte, das unter 12 mm bei 89° konstant überging und sich als reines Menthon erwies. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ ergab den Wert + 27,9°, die maximale bis jetzt aufgefundene Drehung für d-Menthon beträgt ungefähr 28°; das durch Hydrierung von Pulegon erhaltene Ausgangsmaterial hatte ein $[\alpha]_D^{20}$ von + 25,7°. Der Versuch wurde mehrfach wiederholt und ergab stets Menthon, dessen Semicarbazon schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den in der Literatur angegebenen Smp. für d-Menthon von 181° besass. Eine Mischung dieses Semicarbazons mit dem aus dem Ausgangsmaterial erhaltenen gab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das Oxim des durch Spaltung gewonnenen Menthons drehte in 10-proz. Benzollösung im 1 dm-Rohr $[\alpha]_D^{20} = -15{,}3°$ und hatte den Smp. 59°. Genau dieselben Eigenschaften aber besass das Oxim aus dem Hydrierungsmenthon aus Pulegon.

Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf den Aldehyd.

Zu einer Lösung von Äthyl-magnesiumbromid aus 38,5 g Äthylbromid und 8,1 g Magnesium (2 Mol) liessen wir unter häufigem Schütteln 30 g des Aldehydes, gelöst in 150 cm³ Äther, hinzutropfen. Die Mischung erwärmte sich stark, der Äther geriet bald ins Sieden. Nach 12-stündigem Stehen wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, dann unter Eiskühlung mit Salmiak zersetzt und aufgearbeitet. Die Destillation ergab folgendes Bild:

Druck in mm	Badtemp.	Temperatur	Ausbeute
12	126—132°	95—102°	3 g
„	134—135°	103—104°	17 g farbloses Öl
„	138—145°	107—109°	6 g verfärbt sich bald gelb
„	145—160°	112—115°	2—3 g dunkel gefärbtes Öl

Keine dieser Fraktionen reagierte mit Semicarbazid, es ist also kein neuer Aldehyd gebildet worden und keine 1,4-Addition eingetreten. Das Reaktionsprodukt besteht aber aus einem Alkohol und einem Kohlenwasserstoff. Der Alkohol konnte mit Natrium abgetrennt werden. Das ganze Rohprodukt wurde mit fein verteiltem Natrium erhitzt, so lange als dieses noch reagierte, worauf unter 12 mm Druck der Kohlenwasserstoff, Formel VI, abdestilliert werden konnte, der ganz konstant bei 99° überging. Leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch.

0,1728 g Subst. gaben 0,5547 g CO_2 und 0,1958 g H_2O

$C_{14}H_{24}$ Ber. C 87,41 H 12,39%
Gef. „ 87,55 „ 12,68%

Um den Alkohol, Formel V, aus seiner Natriumverbindung zu isolieren, wurde diese zunächst mit Äthylalkohol zersetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und mit Bicarbonat gewaschen. Der neue Alkohol destillierte unter 12 mm Druck konstant bei 125°. Schwach gelblich gefärbtes, dickliches Öl von schwachem, aber nicht angenehmem Geruch.

0,1876 g Subst. gaben 0,5506 g CO_2 und 0,2067 g H_2O

$C_{14}H_{26}O$ Ber. C 79,92 H 12,47%
Gef. „ 80,05 „ 12,33%

Es wurde versucht, einen Benzoylester dieses Alkohols darzustellen, durch Benzoylierung in Pyridin. Zweifellos entstand hier auch ein Ester, er liess sich aber nicht krystallisieren und bei der Destillation unter vermindertem Druck spaltete er sich grösstenteils in Benzoesäure und den oben erwähnten Kohlenwasserstoff.

Oxydation des Aldehydes.

In einem grossen Stutzen von ca. 7 Liter wurden 20 g Aldehyd zusammen mit etwas Sodalösung unter energischem Turbinieren und guter Kühlung mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert, welche man langsam hinzutropfen liess. Im Verlauf von 6 Stunden mussten

5,2 Liter der Oxydationsflüssigkeit verwendet werden, bis die violette Farbe (Tüpfelprobe) bestehen blieb. Darauf wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Braunsteins auf dem Wasserbade auf 1 Liter eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Destillation unter 12 mm Druck lieferte 2 Fraktionen. Von 167—176° destillierte ein intensiv gelb gefärbtes, dickliches Öl, ca. 4—5 g.

Von 206—212° ging dann ein gelbbraun gefärbtes Produkt über, ca. 10 g, das in der Vorlage erstarrte. Als Rückstand hinterblieben 3 g eines dunkel gefärbten Harzes.

Die zweite Fraktion liess sich aus Benzol umkrystallisieren und zeigte dann den Smp. 91°. Es war die schon mehrfach bei der Oxydation von Pulegon und Menthon erhaltene β-Methyl-adipinsäure.

Das ölige Produkt vom Sdp. 167—175° war eine Ketosäure, ihr Semicarbazon schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 152°. Es war das Derivat der β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure, der Ketomenthylsäure von *Baeyer* und *Oehler*[1]), für deren Semicarbazon derselbe Schmelzpunkt angegeben wird.

0,1817 g Subst. gaben 0,3606 g CO_2 und 0,1431 g H_2O
0,1523 g Subst. gaben 23,0 cm³ N_2 (10°, 735 mm)
$C_{11}H_{21}O_3N_3$ Ber. C 54,28 H 8,70 N 17,28%
Gef. „ 54,13 „ 8,81 „ 17,40%

Katalytische Reduktion des Aldehydes.

50 g Aldehyd löste man in einer Mischung von 350 cm³ Alkohol und 150 cm³ Wasser auf, gab 100 g Nickelkatalysator dazu und schüttelte mit Wasserstoff. Die theoretisch erforderliche Menge von 6,7 Liter Wasserstoff war in $3^1/_4$ Stunden aufgenommen, dann wurde die Hydrierung unterbrochen, obwohl die Wasserstoffaufnahme noch langsam fortdauerte. Man verjagte zunächst mit Wasserdampf den Alkohol (der Alkohol wurde dann im Birektifikator abdestilliert), und nun wurde das Hydrierungsprodukt ausgeäthert. Nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat und dem Verdampfen des Äthers wurde unter vermindertem Druck destilliert. Den Verlauf dieser Destillation kann man aus folgender Zusammenstellung ersehen:

Druck in mm	Badtemp.	Temperatur	Ausbeute
12	130—136°	102—105°	3 g
„	136—140°	105—108°	25 g farblos
„	140—145°	108—111°	9 g
„	145—153°	111—115°	5 g schwach gelb

Das Reduktionsprodukt war, wie die Siedetabelle zeigt, nicht einheitlich. Es enthielt erstens noch etwas unveränderten Aldehyd und daneben noch Spuren eines Körpers, der wahrscheinlich ein Alkohol

[1]) B. **27**, 1914 (1894); **29**, 27 (1896).

ist, entstanden durch Reduktion der Aldehydgruppe. Von den einzelnen Fraktionen wurden die spezifischen Gewichte bestimmt:

Fraktion 106—107°: $d_4^{20} = 0{,}9032$
„ 108—109°: $d_4^{20} = 0{,}9054$
„ 110—111°: $d_4^{20} = 0{,}9064$
„ 112—113°: $d_4^{20} = 0{,}9118$
„ 114—115°: $d_4^{20} = 0{,}9121$

(Der ungesättigte Aldehyd hat den Sdp. 111° und $d_4^{20} = 0{,}9115$, der reine hydrierte Aldehyd vom Sdp. 106—107° unter 12 mm hat das spez. Gew. $d_4^{20} = 0{,}9032$.)

Aus diesen Resultaten geht deutlich hervor, dass in den beiden letzten Fraktionen noch ein Körper enthalten sein muss, der ein höheres spezifisches Gewicht besitzt als der ungesättigte Aldehyd. Der reine hydrierte Aldehyd, der 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexan-3-acetaldehyd, Formel IX, konnte aus dem Semicarbazon in üblicher Weise leicht erhalten werden. Farbloses Öl vom Sdp. 106—107°. Der Geruch erinnert an Menthon.

0,1732 g Subst. gaben 0,5033 g CO_2 und 0,1864 H_2O
$C_{12}H_{22}O$ Ber. C 79,04 H 12,17%
Gef. „ 79,25 „ 12,04%

Polarisation: Gesättigter Aldehyd: Fraktion 106—107°.

Rohr = 0,5 dm, t = 20°, $d_4^{20} = 0{,}9032$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	−17,23	−20,34	−23,16	−28,88	−35,56	−41,73
$[\alpha]$	−38,15	−45,04	−51,28	−63,95	−78,74	−92,41

Polarisation: Fraktion: 114—115°.

Rohr = 0,5 dm, t = 20°, $d_4^{20} = 0{,}9121$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	−14,37	−17,03	−19,37	−24,31	−30,07	−35,55
$[\alpha]$	−31,51	−37,43	−42,47	−53,30	−65,94	−77,95

Refraktometrische Bestimmungen:

Gesättigter Aldehyd: $C_{12}H_{22}O$

$d_4^{20} = 0{,}9032$, t = 20°, Mol.-Gew. = 182,18
C-Linie = 44,16°, n = 1,45865
D-Linie = 44,46°, n = 1,46111
F-Linie = 46,01°, n = 1,46744

	M	M_D	M	M—M
Gefunden:	55,106	55,360	56,013	0,907
Berechnet:	55,177	55,425	56,034	0,857
E. M.	− 0,071	− 0,065	− 0,021	+ 0,050
E.	− 0,039	− 0,036	− 0,012	+ 5,83%

Semicarbazon des hydrierten Aldehydes: Das in gewohnter Weise dargestellte Semicarbazon scheidet sich meistens beim Stehen in feinkrystalliner Form aus, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol zeigt es den Zersetzungspunkt 222°.

0,1856 g Subst. gaben 28,5 cm^3 N_2 (11°, 729 mm)

$C_{13}H_{25}ON_3$ Ber. N 17,57% Gef. N 17,46%

Oxim des hydrierten Aldehydes: Man fügt eine konzentrierte wässrige Lösung von 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat zu 5 g Aldehyd, macht mit Natronlauge alkalisch, gibt Alkohol dazu bis zur klaren Lösung und erhitzt kurze Zeit unter Rückfluss zum Sieden. War die Lösung genügend konzentriert, so scheidet sich das Oxim während dieser Zeit aus, ist das nicht der Fall, so fügt man tropfenweise Wasser zur Lösung, bis sie sich eben trübt. Nach einigen Stunden ist dann das Oxim auskrystallisiert, es zeigt den Smp. 102°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Krystallographische Bestimmung: Unter dem Mikroskop sieht man gut die Krystallaggregate mit den stäbchen- oder lanzenförmigen Umrissen. Die Krystalle weisen Spaltrisse in der Längsrichtung auf, häufig sieht man Schnitte ziemlich parallel maximaler Doppelbrechung. Die Krystalle sind optisch einachsig, negativ, sie gehören mit grosser Wahrscheinlichkeit dem trigonalen Krystallsystem an. Lässt man das Oxim aus einer benzolischen Lösung durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels auskrystallisieren, so erhält man sehr schöne, flächenreiche, wohlausgebildete Krystalle, die fettig anzufühlen sind und die bis zu 2 cm lang werden können. Diese makroskopischen Gebilde zeigen einen ganz anderen Habitus als den oben beschriebenen. Sie zeichnen sich durch hexagonale Umrisse aus, was aber wahrscheinlich nur auf Pseudosymmetrie zurückzuführen ist. Interessanterweise zeigen die Krystalle eine Einbuchtung, indem die Spitze der pseudohexagonalen Pyramide in das Krystallinnere verlegt ist.

0,1752 g Subst. gaben 10,7 cm^3 N_2 (10°, 734 mm)

$C_{12}H_{23}ON$ Ber. N 7,10%

Gef. „ 7,03%

Polarisation:

$$d_4^{20} = 0{,}8855, \quad [\alpha]_D^{20} = + 34{,}11°$$

Beim Erwärmen mit wässriger Oxalsäurelösung wird das Oxim leicht aufgespalten zum gesättigten Aldehyd.

Fräulein Dr. *M. Schärer* danken wir bestens für die Bestimmung der spez. Gewichte und für die polarimetrischen Messungen.

Curriculum vitae.

Am 26. September 1900 wurde ich, *Alois Gassmann*, in Hildisrieden (Kt. Luzern) geboren, als Sohn des Landwirts Josef Gassmann sel. und der Aloisia geb. Estermann.

Ich besuchte zunächst zwei Jahreskurse des kantonalen Lehrerseminars in Hitzkirch (1916—18), und kam dann an die Kantonsschule Luzern, wo ich die 5. und 6. Klasse der Realschule absolvierte (1918—20). Vom Herbst 1920 an studierte ich an der Privatschule Minerva in Zürich, und bestand sodann im Oktober 1921 die vollständige Aufnahmeprüfung an der Eidg. Technischen Hochschule, wo ich den ersten Jahreskurs der Abteilung für Chemie besuchte.

Seit dem 11. Mai 1923 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert. Zuerst arbeitete ich bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter in der anorganischen, dann bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe in der organischen Abteilung. Im März 1925 bestand ich das Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie, und im Mai des folgenden Jahres dasjenige in organischer Chemie.

Hierauf begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die ich Ende März 1928 zu Ende führen konnte.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe möchte ich auch an dieser Stelle für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die vielen Ratschläge und Belehrungen, die er mir während der Ausarbeitung der Dissertation gegeben hat, meinen aufrichtigen und dauernden Dank aussprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Basel: A. L. Bernoulli, F. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, E. Hagenbach, H. Kreis, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, H. Zickendraht.

In Zürich: Jaccard, Kummer, Niggli, Rudio, Scherrer, Staudinger, Treadwell, Vetter.

Allen diesen Herren fühle ich mich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.